



رنگبری و معدنی شدن ماده رنگزای اسید قرمز ۲۰۶ از آب‌های آلوده با استفاده از نانوکاتالیزور نوری $ZnFe_2O_4$ /Clinoptilolite در راکتور CFBR با تکیه بر روش طرح آزمایش تاگوچی

راحله بیات بید کوپه^۱، بهرام کیوانی^{۲*}، محمد ابراهیمی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، گروه تحصیلات تکمیلی شیمی، ساوه، ایران، صندوق پستی: ۳۹۱۸۷/۳۶۶

۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، گروه تحصیلات تکمیلی شیمی، ساوه، ایران، صندوق پستی: ۳۹۱۸۷/۳۶۶

۳- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، گروه تحصیلات تکمیلی شیمی، اراک، ایران، صندوق پستی: ۳۸۱۳۵/۵۶۷

تاریخ دریافت: ۹۰/۷/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

اسید قرمز ۲۰۶ ($C_{40}H_{20}CaN_4O_8S_2$) یک ماده رنگزای آزو با مصرف بالای جهانی می‌باشد که در پساب صنایع نساجی به مقدار زیاد یافت می‌شود. در این تحقیق با استفاده از روش تاگوچی و نرم‌افزار Qualitek-4 واکنش تجزیه کاتالیزور نوری اسید قرمز ۲۰۶ (AR206) در آب‌های آلوده با استفاده از کاتالیزور $ZnFe_2O_4$ /Clinoptilolite در حالت سوسپانسیون و تابش نور UV در فوتوراکتور CFBR انجام گرفت. برای شناسایی کاتالیزور تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و هم چنین الگوی پراش XRD استفاده گردید. واکنش از نظر سینتیکی در شرایط بهینه طراحی شده توسط روش تاگوچی بررسی شد و نتایج نشان داد که سینتیک آن درجه اول بوده است و نتایج قابل قبولی در این بررسی‌ها به دست آمد. تأثیر عوامل عملیاتی در تجزیه کاتالیزور نوری نظیر pH، مقدار آب اکسیژنه، مقدار نانوکاتالیزور نوری و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین بازده در شرایط بهینه (pH=۵، مقدار آب اکسیژنه یک میلی لیتر، مقدار نانو کاتالیزور نوری ۷۵ ppm، و دما ۲۰ °C) مشاهده گردید. بر اساس این نتایج روشی برای تجزیه کاتالیزور نوری با استفاده از کاتالیزور $ZnFe_2O_4$ /Clinoptilolite به دست آمد که می‌تواند با گسترش آن به شکل صنعتی، از آن برای تجزیه فاضلاب‌های رنگی در صنایع نساجی استفاده نمود. واژه‌های کلیدی: اسید رد ۲۰۶، نانو کاتالیزور نوری $ZnFe_2O_4$ ، راکتور CFBR، طرح آزمایش تاگوچی.

Decolorization and Mineralization of Acid Red 206 Dye in Pollutant Water Using $ZnFe_2O_4$ /Clinoptilolite as a Nanophotocatalyst in Circulating Fluidized Bed Reactor (CFBR) with Taguchi Method

R. Bayat bid koopeh¹, B. Keyvani^{1*}, M. Ebrahimi²

¹ Department of Chemistry, Saveh Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 39187-366, Saveh, Iran

² Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 38135-567, Arak, Iran

Received: 16-10-2011

Accepted: 20-05-2012

Available online: 10-09-2012

Abstract

Acid Red 206 ($C_{40}H_{20}CaN_4O_8S_2$) is a textile dye with global usage which is found in sewage of textile manufacturing industries in large quantity. In this research the reaction of Acid Red 206 (AR206) in photocatalytic analysis was carried out in water with use of Taguchi method, Qualitek-4 software and catalyst suspension $ZnFe_2O_4$ /Clinoptilolite and UV light radiation. To identify prepared catalyst, SEM image and XRD diffraction pattern were used. Based on Taguchi method the test results displayed the maximum photo catalytic activity. From kinetic view the reaction was first order and study of reaction rate was carried out with the use of first order kinetic equation and acceptable results were gained in this consideration. The effect of factors in photo catalytic analysis such as pH, the amount of hydrogen peroxide, photo catalyst and temperature of reaction, were examined and the most efficiency in optimum conditions (pH=5, hydrogen peroxide=1ml, nonphotocatalyst=75 ppm and temperature=20°C) was observed. According to these results, a method was obtained for photo catalytic analysis with the use of $ZnFe_2O_4$ /Clinoptilolite catalyst and UV light radiation, which by its development in an industrial form; it can be used for analyzing the wastewater in loom or other industries. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 187-196© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Acid Red 206, $ZnFe_2O_4$ -nanophotocatalyst, Circulating fluidized bed reactor (CFBR), Taguchi method.

۱- مقدمه

در رودخانه‌ها، باعث غیر عادی شدن رنگ سطح آب می‌شود. (ج) صرف نظر از مساله زیبایی، رنگ‌ها نور خورشید ورودی به آب را جذب و یا منعکس می‌کنند که این با رشد باکتری‌ها و نیز تجزیه بیولوژیکی در آب‌ها و زنجیره غذایی تداخل می‌یابد. فرآیند تجزیه کاتالیزور نوری از فناوری‌های رو به رشد بوده و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب‌ها پیدا کرده است. به خصوص برای تصفیه پساب‌های شامل مقادیر کم مواد آلی مقاوم در مقابل تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی این روش، کاربرد ویژه‌ای دارد به طوری که مهم‌ترین روش تصفیه در مورد آلاینده‌های آلی در پساب‌ها، روش اکسیداسیون با کمک کاتالیزور در حضور پرتو UV می‌باشد. در این روش، اکسیداسیون ترکیبات آلی در پساب به وسیله اکسیژن محلول (یا دمیده شده) و یا در حضور واکنش‌گرهای اکسیدکننده دیگر (مانند پراکسید هیدروژن)، در مجاورت کاتالیزور مناسب و در مقابل تابش پرتو UV انجام می‌شود (جدول ۱) [۶-۱].

به طور کلی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به واکنش‌های تجزیه و اکسیداسیونی اطلاق می‌گردد که در طی آن، رادیکال‌های آزاد ایجاد شده تحت تابش پرتو UV، باعث اکسیداسیون ماده‌ی آلی می‌گردد و مهم‌ترین رادیکال آزاد ایجاد شده در این فرآیند در محیط آبی رادیکال هیدروکسیل می‌باشد.

این حد واسط رادیکالی، در مرحله بعد توسط اکسیژن مولکولی محلول به دام افتاده و سپس با ایجاد رادیکال‌های پراکسی و پراکسیدها باعث پیشرفت و کامل شدن فرآیند تجزیه می‌شوند. آلاینده‌های آلی در نهایت به مواد ساده‌ای مانند آب، دی اکسید کربن، گاز نیتروژن و اسیدهای معدنی تجزیه می‌شوند [۱۴-۷].

صنایع مختلف نساجی، چرم، پارچه، رنگ‌سازی، کاغذ و نیز پساب‌های خانگی منابع مهم آلودگی‌های محیطی هستند و در بیشتر کشورها پساب این صنایع بدون تصفیه در سیستم‌های آب‌های طبیعی تخلیه می‌شوند. در صنایع رنگرزی مقدار قابل توجهی پساب که بخش اصلی آنها باقی‌مانده رنگ‌ها می‌باشند، نیز تولید می‌گردند، از بین همه انواع مواد رنگزا، رنگزاهای آزو وسیع‌ترین کاربرد را به دلیل تنوع در ساختمان شیمیایی و تولید آسان دارا می‌باشند، رنگزاهای آزو برای رنگی نمودن پلی‌آمیدها، پلی‌استرها، اکریلیک‌ها، پلی‌اولفین‌ها و الیاف سلولز و نیز برای رنگی نمودن رزین‌ها، پلاستیک‌ها، جوهر چاپگر، لاستیک و لوازم آرایشی کاربرد دارند، بنابراین به دلیل تنوع کاربرد این رنگزاهای وجود این ترکیبات در آلودگی پساب صنایع و محیط قابل انتظار است [۲، ۱].

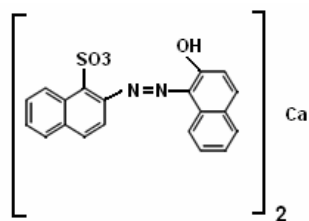
به علاوه امروزه، تصفیه پساب‌های صنعتی نیز یک موضوع قابل توجه زیست‌محیطی به شمار می‌رود و بر طبق آمار حدود پانزده درصد از رنگ‌های تولید جهان در صنایع نساجی به مصرف می‌رسد، پساب‌هایی که در مراحل مختلف رنگرزی تولید می‌شوند شامل ترکیبات رنگی واکنش نداده، معرف‌های پراکنده‌کننده، مواد فعال سطح، نمک و ترکیبات آلی که در رنگرزی شسته می‌شوند، می‌باشد. به چند دلیل رنگ‌ها باعث بروز مشکلاتی در آب‌ها می‌شوند:

(الف) بسته به غلظت و زمان تأثیر رنگ، رنگ‌ها می‌تواند اثرات حاد و مزمن روی ارگانیسم‌هایی که در معرض آنها قرار می‌گیرند، داشته باشند.

(ب) تمام مواد رنگی قابل رویت بسته به رنگ و ضریب خاموشی بر روی شفافیت آب تأثیر می‌گذارند، وارد نمودن غلظت بسیار کم پساب

جدول ۱: شمای واکنش‌ها در فرآیند UV/ ZnFe₂O₄.

$ZnFe_2O_4 + h\nu \rightarrow ZnFe_2O_4 (e_{CB}^- + h_{VB}^+)$	(۱) تشکیل حفره و الکترون با جذب فوتون
$h_{VB}^+ + H_2O_{(ads)} \rightarrow H^+ + \cdot OH_{(ads)}$	(۲) اکسایش آب توسط حفره
$h_{VB}^+ + OH_{(ads)}^- \rightarrow \cdot OH_{(ads)}$	(۳) اکسایش یون هیدروکسیل توسط حفره
$e_{CB}^- + O_{2(ads)} \rightarrow \cdot O_{2(ads)}^-$	(۴) احیای اکسیژن جذب شده توسط الکترون نوار رسانایی
$\cdot O_{2(ads)}^- + dye \rightarrow dye-OO\cdot$	(۵) واکنش رادیکال‌های اکسی ایجاد شده با رنگ
$h_{VB}^+ + dye \rightarrow dye^{*+} \rightarrow \text{oxidation of the dye}$	(۶) واکنش رنگ با حفره
$\cdot O_{2(ads)}^- + HO\cdot_{2(ads)} + H^+ \rightarrow H_2O_{2(ads)} + O_{2(ads)}$	(۷) واکنش رادیکال‌های اکسی ایجاد شده
$\cdot OH_{(ads)} + dye \rightarrow \text{degradation of the dye}$	(۸) واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده با رنگ



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای AR206.

۲-۲- روش کار

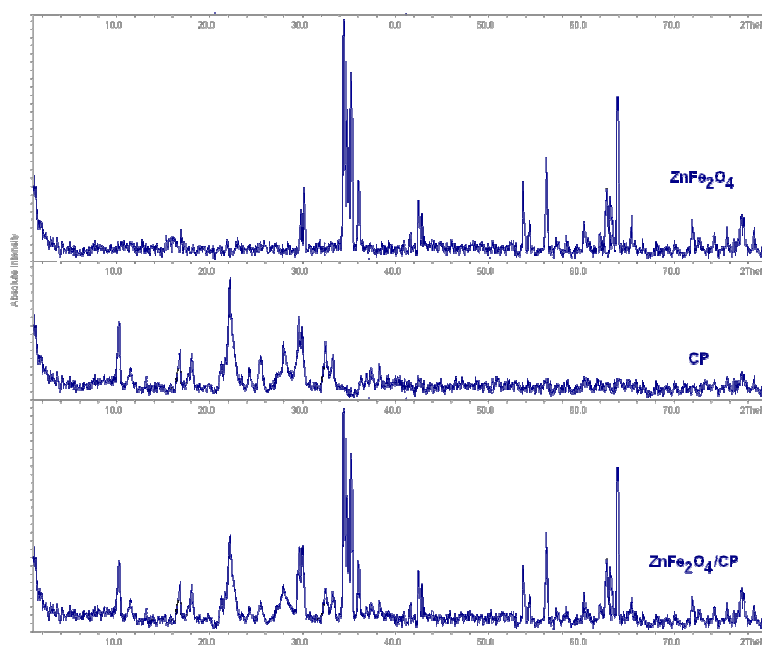
نانوکاتالیزور $ZnFe_2O_4$ با استفاده از روش هم رسوبی بر روی زئولیت کلینوپتیلولیت به جهت افزایش درصد جذب ماده رنگزا تثبیت گردید. ابتدا محلول اشباع اکسید آهن با فرمول شیمیایی Fe_2O_3 و اکسید روی با فرمول شیمیایی ZnO به نسبت وزنی یک به یک، جداگانه در مقادیر حداقل آب مقطر حل و سپس به یکدیگر اضافه گردید. سپس کاتالیزور به مدت ۱ ساعت در دمای $50^\circ C$ درجه سانتی‌گراد داخل کوره قرار گرفت و پس از سائیدن و عبور از مش 100 توزین گردید و برابر وزن آن به کاتالیزور، کلینوپتیلولیت که قبلاً در هاون سائیده شده و 3 مرتبه از مش 100 عبور داده شده بود، اضافه گردید. و پس از مخلوط کردن، ترکیب حاصل مجدداً در آن به مدت 1.5 ساعت در دمای $75^\circ C$ درجه سانتی‌گراد داخل کوره قرار گرفت و در نهایت رسوب را سائیده و با الک استاندارد مش 100 ، 3 مرتبه الک گردید. جهت تشخیص کیفیت کاتالیزور از دستگاه‌های XRD، SEM استفاده شد (شکل‌های ۲ و ۳).

در سال‌های اخیر استفاده از خاک‌های معدنی نظیر بنتونیت و کلینوپتیلولیت به عنوان جاذب جهت حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌ها به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۵]. از سویی خاصیت رنگ بری برخی از فریت‌های مغناطیسی نظیر $CuFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ توسط سایر محققین مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۲۱-۱۶]. در این تحقیق استفاده از کامپوزیت $ZnFe_2O_4$ / Clinoptilolite برای نخستین بار مورد مطالعه قرار گرفت و بررسی رنگبری پساب حاوی ماده رنگزای اسید قرمز 206 در مجاورت نانوکاتالیزور نوری $ZnFe_2O_4$ تثبیت شده بر روی زئولیت کلینوپتیلولیت ($ZnFe_2O_4$ / Clinoptilolite) با استفاده از تابش پرتو فرابنفش UV-C و تأثیر عواملی مانند غلظت‌های گوناگون کاتالیزور، مقدار H_2O_2 ، اثر دما و pH مورد ارزیابی قرار گرفت.

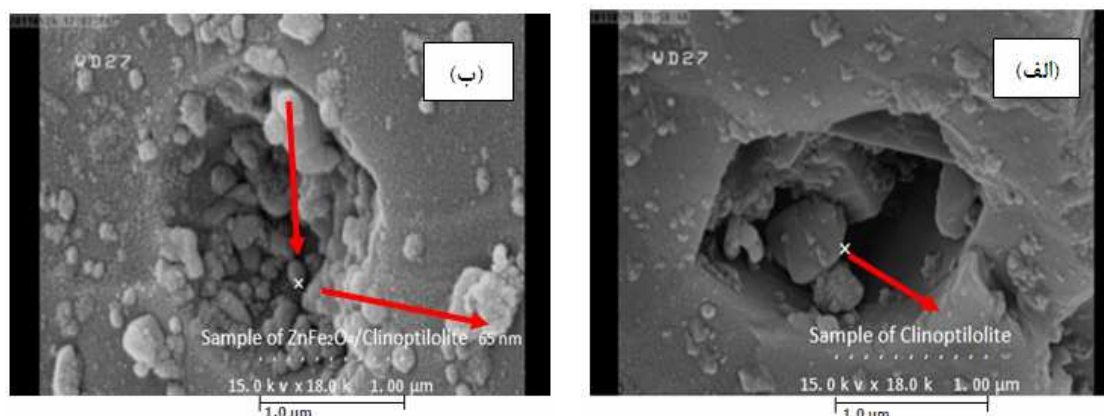
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

رنگ اسید قرمز 206 (AR206) ساخت شرکت R.O.D کشور چین بدون خالص‌سازی بعدی مورد بررسی قرار گرفته است. AR206 با فرمول مولکولی $C_{40}H_{20}CaN_4O_8S_2$ یک رنگ آزو با جرم مولکولی 794.87 می‌باشد (شکل ۱). طول موج بیشینه جذب آن 514.74 nm است. AR206 به صورت پودر قرمز رنگ وجود دارد که این ماده در آب محلول است. سایر مواد مورد استفاده با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند.



شکل ۲: الگوی XRD کاتالیزور نوری $ZnFe_2O_4$ تثبیت شده بر روی زئولیت کلینوپتیلولیت.



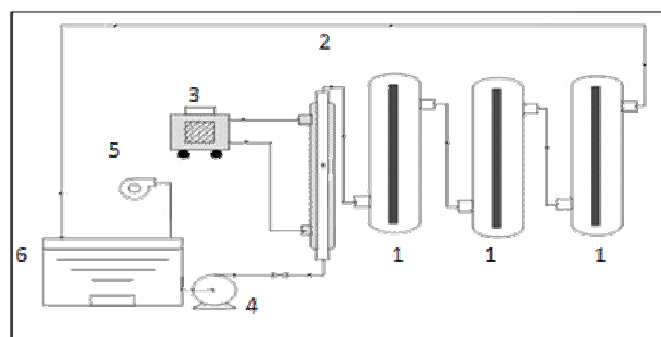
شکل ۳: الف- تصویر SEM مربوط به زئولیت کلینوپتیلولیت قبل، ب- بعد از تثبیت نانو کاتالیزور نوری $ZnFe_2O_4$

نمونه‌گیری از جریان خروجی راکتور صورت گرفت تا تغییری در عملکرد محلول تا آخرین لحظه به وجود نیاید. بدین معنی که شرایط تمام نمونه‌گیری‌ها نیز یکی بود. تمام محلول در معرض تابش لامپ فرابنفش قرار گرفت بدون این که فضای مرده‌ای به وجود آید. هنگام استفاده از کاتالیزور به علت جریان و چرخش ذرات جامد کاتالیزور به طور معلق در فضای راکتور باقی ماندند. برای رسیدن به این هدف علاوه بر جریان چرخش از یک همزن مغناطیسی که در قسمت زیرین ظرف حاوی محلول برگشتی قرار دارد استفاده شده است. شکل ۴ سیستم فوتوشیمیایی مورد استفاده و در این پژوهش را نشان می‌دهند.

تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند رنگبری AR206 شامل دما (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ °C)، pH (۵، ۶، ۷ و ۹)، غلظت کاتالیزور (۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm)، مقدار هیدروژن پراکسید (۰، ۲۵، ۵۰، ۰، ۷۵ و ۱ ml) مورد مطالعه قرار گرفت و حجم پساب مورد استفاده در کلیه آزمایشات ۳۵۰۰ ml در نظر گرفته شد.

دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش شامل دستگاه XRD مدل Philips -XL30، دستگاه SEM مدل Simens (D-500)، دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-VIS مدل Perkin-Elmer (Lambda25)، دستگاه pH متر مدل Sartorius PT-10P، دستگاه سانتریفیوژ ALC 4232 Centrifuge و همزن مغناطیسی مدل MS-HP بودند.

فوتو راکتور مورد استفاده، از نوع CFBR می‌باشد ۳ لامپ UV با توان ۱۵ w روی محفظه شیشه‌ای راکتور قرار داده شد یک جریان برگشتی از پایین راکتور به سمت بالا برای هم‌زدن محتویات راکتور و برقراری تابش برای همه ذرات برقرار بود. جریان بعد از خارج شدن از قسمت بالای راکتور وارد ظرف مبدأ می‌شد که ابتدا محلول توسط یک پمپ سیرکوله با دبی ۱،۲۵ l/min از این ظرف مبدأ به طرف راکتور انتقال داده می‌شد. در مسیر ظرف و راکتور یک خنک‌کننده که به دستگاه تنظیم‌کننده دما متصل است قرار داده شده است که برای تنظیم دمای محلول از آن استفاده شد. حجم راکتور مورد استفاده با در نظر گرفتن محتویات اتصالات به آن حدود ۳۵۰۰ ml بود.



شکل ۴: شکل شماتیک فوتو راکتور مورد استفاده (۱)- راکتورهای فوتوشیمیایی، (۲)- مبرد، (۳)- ترموبت،

(۴)- پمپ آب، (۵)- پمپ هوا، (۶)- ظرف حاوی محلول برگشتی.

۳- نتایج و بحث

در جدول ۲ خلاصه مراحل آزمایش‌های بررسی عوامل مؤثر در تجزیه نوری رنگ AR206 نشان داده شده است. این آرایه با علامت L16 نامگذاری می‌شود، که شامل ۴ ستون و ۱۶ ردیف است. هر ستون به یک عامل و هر ردیف به یک آزمایش تعلق دارد. به عنوان مثال ستون اول برای متغیر pH نشان می‌دهد که در چهار آزمایش اول، pH در سطح اول و در چهار آزمایش دوم، pH در سطح دوم قرار دارد. در ردیف اول که نشان‌گر آزمایش اول است، همه عوامل در سطح اول خود به کار گرفته می‌شوند. البته لازم به ذکر است که ترتیب انجام آزمایش‌ها بر اساس اصول آماری باید تصادفی باشد. به عبارت دیگر برای بررسی ۴ عامل در ۴ سطح، ۱۶ آزمایش پیشنهاد می‌شود. با توجه به تمامی ترکیب‌های ممکن بین این ۴ عامل ۴ سطحه، ۲۵۶ (۴^۴=۲۵۶) آزمایش برای پوشاندن تمامی حالات ممکن ضروری است (روش عملی یا فاکتوریال کامل)، اما در روش تاگوچی [۲۴-۲۲] با استفاده از روش‌های آماری، از میان ۲۵۶ آزمایش، ۱۶ آزمایش را که بیشترین اثر ۴ عامل مربوطه را در خود دارند، مشخص و پیشنهاد می‌کند. با استفاده از روش فوق آزمایشات پیشنهادی در هر مرحله انجام

پذیرفت و پس از ۵ مرحله تکرارپذیری در مدت زمان ۴۰ دقیقه شرایط آزمایش مطابق جدول زیر بهینه و میزان تبدیل و رنگبری شدن، بررسی گردید (جدول ۲).

حال آزمایش پیشنهادی طبق روش فوق در شرایط بهینه انجام و مقدار درصد تبدیل از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$X = (C^{\circ} - C) / C^{\circ} \quad (1)$$

در رابطه فوق C و C[°] به ترتیب غلظت ماده رنگزا در لحظات t=۴۰ و t=۰ می‌باشند.

۳-۱- خصوصیات جاذب

آزمون XRD وجود کوارتز را به عنوان فاز اصلی در نمونه کلینوپتیلولیت نشان داد. (۲θ=۲۲) با توجه به اینکه نمونه کلینوپتیلولیت استفاده شده تجاری بوده و خالص‌سازی و یا عمل کلسینه شدن روی آن انجام نگرفته بود وجود مقداری ناخالصی در پراش مشاهده شد. آزمون XRD نمونه فریت ZnFe₂O₄ نشان داد که اکسید فلزی عمدتاً به فرم ساختار اسپینل می‌باشد. آزمون XRD نمونه کامپوزیت علاوه بر اینکه وجود کوارتز را نشان داد، ساختار اسپینل فریت روی را نیز بدون تغییر نشان داد نمی‌دهد (شکل ۱).

جدول ۲: آزمایشات بهینه‌سازی شده عوامل مؤثر بر رنگبری ماده رنگزای AR206.

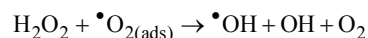
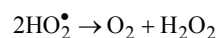
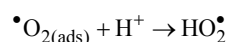
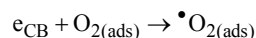
شماره آزمایش	تعداد سطوح				نوع آرایه (L-16)				
	pH	Cat.	H ₂ O ₂	Tem.	نتایج				
					آزمایش شماره ۱	آزمایش شماره ۲	آزمایش شماره ۳	آزمایش شماره ۴	آزمایش شماره ۵
۱	۱	۱	۱	۱	۸۷,۲۹۹	۸۷,۲۹۸	۸۷,۲۹۹	۸۷,۲۹۸	۸۷,۲۹۹
۲	۱	۲	۲	۲	۸۹,۱۳۴	۸۹,۱۳۳	۸۹,۱۳۴	۸۹,۱۳۵	۸۹,۱۳۴
۳	۱	۳	۳	۳	۸۸,۹۶۶	۸۸,۹۶۵	۸۸,۹۶۶	۸۸,۹۶۷	۸۸,۹۶۶
۴	۱	۴	۴	۴	۸۹,۷۸۳	۸۹,۷۸۲	۸۹,۷۸۳	۸۹,۷۸۴	۸۹,۷۸۳
۵	۲	۱	۲	۳	۸۵,۶۲۳	۸۵,۶۲۲	۸۵,۶۲۳	۸۵,۶۲۴	۸۵,۶۲۳
۶	۲	۲	۱	۴	۸۴,۴۳۳	۸۴,۴۳۲	۸۴,۴۳۳	۸۴,۴۳۴	۸۴,۴۳۳
۷	۲	۳	۴	۱	۹۱,۹۹۱	۹۱,۹۹۱	۹۱,۹۹۱	۹۱,۹۹۲	۹۱,۹۹۱
۸	۲	۴	۳	۲	۸۹,۷۹۶	۸۹,۷۹۵	۸۹,۷۹۶	۸۹,۷۹۷	۸۹,۷۹۶
۹	۳	۱	۳	۴	۸۳,۰۹۸	۸۳,۰۹۷	۸۳,۰۹۸	۸۳,۰۹۹	۸۳,۰۹۸
۱۰	۳	۲	۴	۳	۸۶,۰۹۸	۸۶,۰۹۷	۸۶,۰۹۸	۸۶,۰۹۹	۸۶,۰۹۸
۱۱	۳	۳	۱	۲	۸۸,۶۵۶	۸۸,۶۵۵	۸۸,۶۵۶	۸۸,۶۵۷	۸۸,۶۵۶
۱۲	۳	۴	۲	۱	۸۷,۸۴۳	۸۷,۸۴۲	۸۷,۸۴۳	۸۷,۸۴۴	۸۷,۸۴۳
۱۳	۴	۱	۴	۲	۸۸,۴۶۴	۸۸,۴۶۳	۸۸,۴۶۴	۸۸,۴۶۵	۸۸,۴۶۴
۱۴	۴	۲	۳	۱	۸۶,۱۳۷	۸۶,۱۳۷	۸۶,۱۳۷	۸۶,۱۳۸	۸۶,۱۳۷
۱۵	۴	۳	۲	۴	۸۵,۱۰۰	۸۵,۱۰۰	۸۵,۱۰۰	۸۵,۱۰۰	۸۵,۱۰۰
۱۶	۴	۴	۱	۳	۸۶,۹۱۱	۸۶,۹۱۰	۸۶,۹۱۱	۸۶,۹۱۲	۸۶,۹۱۱

کاهش یافته است. علت کاهش فعالیت کاتالیزور نوری در غلظت‌های بیشتر از ۷۵ ppm آن است که با افزایش مقدار کاتالیزور نوری پدیده پخش نور در اثر برخورد پرتوهای نور با ذرات کاتالیزور پخش شده در محلول اتفاق افتاده و تعدادی از فوتون‌های نور انرژی خود را از دست داده و به این ترتیب میزان واکنش‌های کاتالیزور نوری کاهش می‌یابد.

۳-۴- اثر pH در تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206

بررسی اثر pH در تجزیه کاتالیزور رنگی AR206 در مقدار مناسب کاتالیزور ۷۵ ppm و بعد از گذشت مدت زمان ۴۰ دقیقه در محلول‌های با pH مختلف انجام گرفت.

همان طور که در نمودار شکل ۷ مشخص است در مورد رنگ AR206، هر چه pH کمتر باشد تأثیر فرآیند کاتالیزور نوری نیز افزایش یافته است. علت این امر، انجام واکنش‌های زیر در محیط اسیدی است که منجر به تولید رادیکال‌های فعال شده است:



تصویر SEM می‌تواند در بررسی سطحی مواد کمک نماید به همین منظور تصاویر SEM از نمونه‌های جاذب کلینوپتیلولیت و نمونه کامپوزیت گرفته شد. تصاویر حاصل را می‌توان در شکل ۲ مشاهده نمود. با مقایسه تصاویر الف و ب در شکل ۲ به بررسی ذرات روی سطح جاذب پرداخته شد. با مشاهده تصویر الف مشخص می‌شود که حفرات روی سطح زئولیت کلینوپتیلولیت در مقیاس مورد بحث درشت می‌باشد.

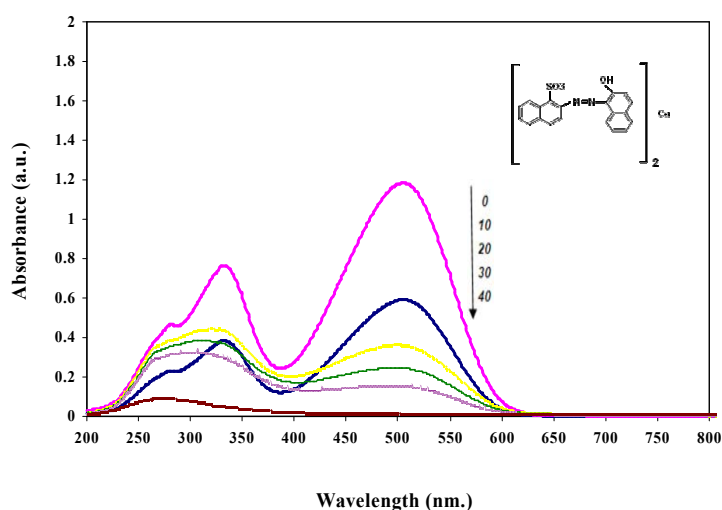
تصویر ب حاصل از SEM کاتالیزور آهن پس از تثبیت بر روی زئولیت می‌باشد. این ذرات یکنواخت و همگون هستند. با توجه به این تصویر می‌توان دریافت که اندازه ذرات نمونه فریت ZnFe₂O₄ در حدود ۶۵ نانومتر می‌باشند که این مقدار برای عمل جذب مطلوب بوده و قابلیت جاذب را در حذف ماده رنگزا افزایش می‌دهد.

۳-۲- طیف UV-Vis

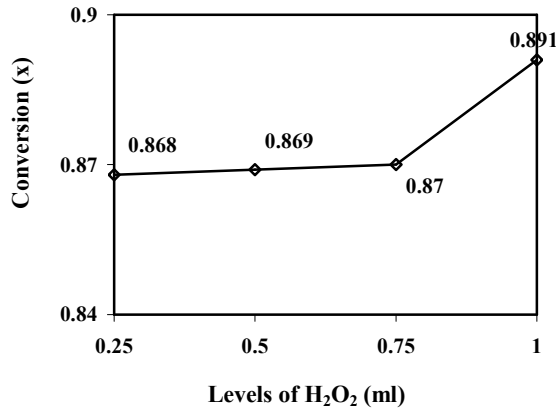
در شکل ۵ طیف UV-Vis مربوط به ماده رنگزای AR206 پس از ۴۰ دقیقه نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین طول موج در ۵۱۴٫۷۴ نانومتر بوده و رنگبری کامل ماده رنگزا پس از ۴۰ دقیقه انجام می‌شود.

۳-۳- بررسی تأثیر مقدار کاتالیزور در تجزیه کاتالیزور نوری

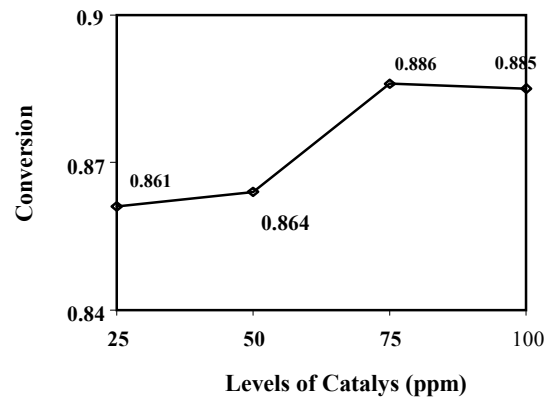
در این مرحله تأثیر مقادیر مختلف کاتالیزور بین ۲۵ تا ۱۰۰ ppm بر محلول رنگ، مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج موجود در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کاتالیزور تا ۱۰۰ ppm سرعت واکنش



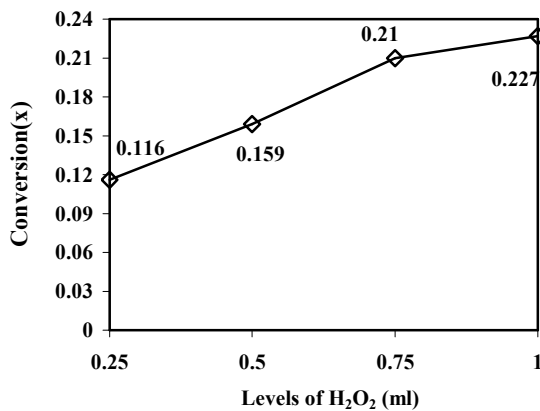
شکل ۵: طیف‌های UV-Vis رنگ AR206 (در شرایط: دمای ۲۰ °C، غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، pH=۵ و مقدار کاتالیزور نوری ۷۵ ppm و مقدار هیدروژن پراکسید ۱ ml در زمان‌های بین صفر تا ۴۰ دقیقه).



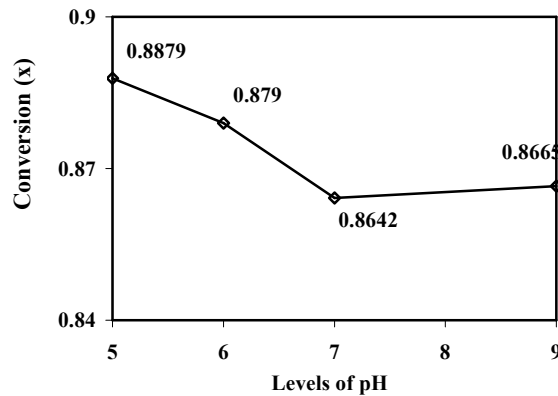
شکل ۸: بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید بر روی تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 (در شرایط: غلظت کاتالیزور نوری معادل ۷۵ ppm، غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، زمان تابش ۴۰ دقیقه و دمای واکنش ۲۰ °C).



شکل ۶: تأثیر غلظت کاتالیزور ZnFe₂O₄ در تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 (در شرایط: دمای ۲۰ °C، غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، زمان تابش ۴۰ دقیقه، مقدار هیدروژن پراکسید ۱ ml و pH=۵) در فوتو راکتور.



شکل ۹: بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید در مجاورت پرتو فرابنفش بدون حضور کاتالیزور در تجزیه رنگ AR206 (در شرایط: غلظت اولیه رنگ ۵۰ ppm، زمان تابش ۴۰ دقیقه و دمای واکنش ۲۰ °C).



شکل ۷: بررسی اثر pH بر تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 (در شرایط: دمای ۲۰ °C، غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، زمان تابش ۴۰ دقیقه، مقدار هیدروژن پراکسید ۱ ml و غلظت کاتالیزور ۷۵ ppm) در فوتو راکتور.

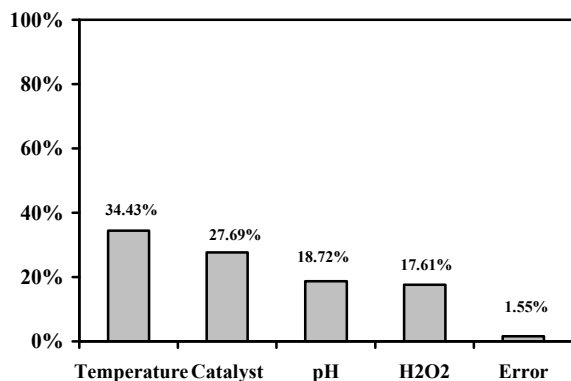
۳-۶- بررسی تأثیر دما در فرآیند تجزیه کاتالیزور نوری

نتایجی که در نمودار شکل ۱۰ رسم شده است، تأثیر دما در تجزیه رنگ را نشان می‌دهد. افزایش دما از ۱۵ درجه سانتی‌گراد تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد مشخص می‌کند که درصد تبدیل رنگ با افزایش دما افزایش می‌یابد. علت آن را می‌توان از یک سو کمک به تجزیه آب اکسیژنه و تولید O₂ محلول که در نهایت باعث تولید رادیکال‌های فعال و از سوی دیگر تامین انرژی اکتیواسیون واکنش دانست. با افزایش دما از ۲۰ درجه سانتی‌گراد تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد درصد تبدیل رنگ کاهش می‌یابد، زیرا جذب مولکول‌های رنگ روی سطح کاتالیزور با افزایش دما کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است دلیل این که دمای بیشتر از ۳۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب نشد این بود که در دماهای بالاتر احتمال تبخیر محلول افزایش یافته و باعث تغییر غلظت رنگ بر اثر تبخیر حلال می‌شد.

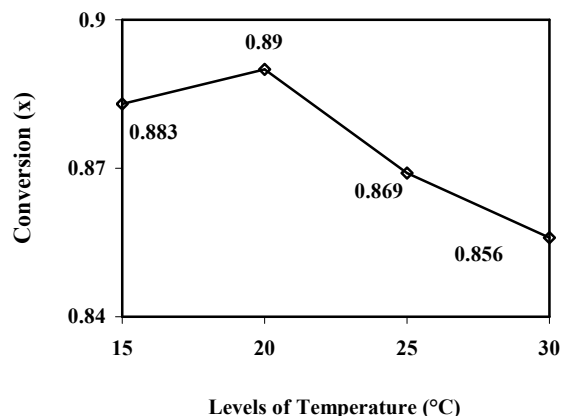
۳-۵- بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید در تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 در حضور و عدم حضور کاتالیزور

باتوجه به نمودار شکل ۸ با افزایش غلظت پراکسید میزان تبدیل واکنش تجزیه کاتالیزور نوری افزایش یافته است که علت آن را می‌توان به تسریع تولید تعداد رادیکال‌های هیدروکسید و در نتیجه پیشرفت واکنش نسبت داد.

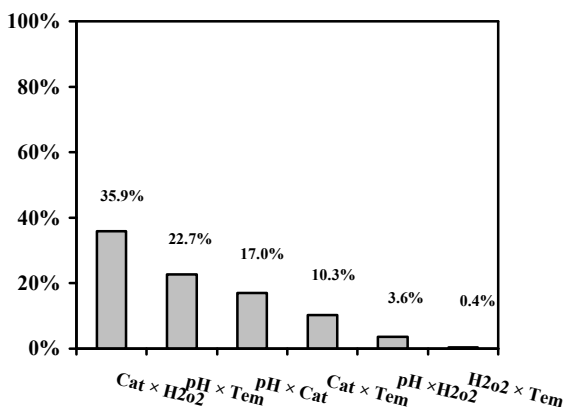
در نمودار شکل ۹ اثر افزایش غلظت پراکسید در مجاورت پرتو فرابنفش بدون حضور کاتالیزور نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان تبدیل واکنش نسبت به حالتی که نانو کاتالیزور نوری در محیط واکنش وجود دارد کمتر می‌باشد.



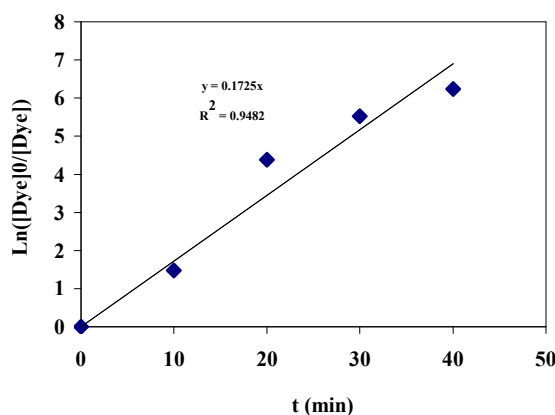
شکل ۱۱: بررسی تأثیر عوامل مؤثر بر تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 (در شرایط: غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، مقدار هیدروژن پراکسید ۱ ml، غلظت کاتالیزور نوری ۰.۷۵ ppm، pH=۵).



شکل ۱۰: بررسی تأثیر دما بر روی تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 (در شرایط: غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، مقدار هیدروژن پراکسید ۱ ml، غلظت کاتالیزور نوری ۰.۷۵ ppm، pH=۵).



شکل ۱۲: بررسی تأثیر هر عامل بر دیگر عامل‌های مؤثر بر تجزیه کاتالیزوری نوری رنگ AR206 (در شرایط: غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، مقدار هیدروژن پراکسید ۱ ml، غلظت کاتالیزور نوری ۰.۷۵ ppm، pH=۵).



شکل ۱۳: نمودار $\ln[C_t]/[C]$ بر حسب زمان برای تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 (در شرایطی که غلظت اولیه رنگ ۵۰ ppm، مقدار غلظت کاتالیزور نوری معادل ۰.۷۵ ppm، pH = ۵، هیدروژن پراکسید ۱ ml، زمان تابش ۴۰ دقیقه و دمای واکنش معادل ۲۰ °C).

۳-۷- بررسی اثر عوامل مؤثر در تجزیه کاتالیزور نوری AR206 در نمودار شکل ۱۱ عوامل مؤثر در تجزیه کاتالیزور نوری AR206 بر اساس تحلیل‌های نرم‌افزاری نشان داده شده است. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که درصد عوامل مؤثر به ترتیب دما، غلظت کاتالیزور، pH و غلظت هیدروژن پراکسید می‌باشد.

۳-۸- بررسی تأثیر هر عامل بر عوامل دیگر در تجزیه کاتالیزور نوری AR206

نتایج که در نمودار شکل ۱۲ رسم شده است، اثر بر هم کنش هر عامل بر عامل‌های دیگر را بر اساس تحلیل‌های نرم‌افزاری در تجزیه کاتالیزور نوری AR206 نشان می‌دهد. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که از میان عوامل به ترتیب غلظت کاتالیزور و غلظت هیدروژن پراکسید (به جهت تولید رادیکال‌های آزاد) بیشترین تأثیر را داشته‌اند.

۳-۹- بررسی سینتیک واکنش کاتالیزور نوری AR206

باتوجه به کارهای سینتیکی قبلی که بر روی تجزیه کاتالیزور نوری مواد رنگزا انجام شده است، مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و دوم برای جذب رنگزای اسید رد ۲۰۶ مورد استفاده قرار گرفت. مناسب‌ترین فرض آن است که تجزیه رنگ مذکور از نوع واکنش‌های شبه درجه اول در نظر گرفته شود. در این صورت معادله سینتیکی واکنش را می‌توان به صورت $\ln C_0/C = kt$ نوشت، که در آن C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ پس از گذشت زمان t از شروع تابش می‌باشد. در این صورت چنانچه نمودار $\ln C_0/C$ را بر حسب زمان t رسم نماییم، خطی به دست می‌آید که شیب این خط معادل ثابت سرعت واکنش (k) خواهد بود. با رسم نمودار $\ln[C_t]/[C]$ بر حسب زمان این فرض به تایید می‌رسد. نمودار شکل ۱۳ این نتایج را که تاییدی بر فرض بالا می‌باشد نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

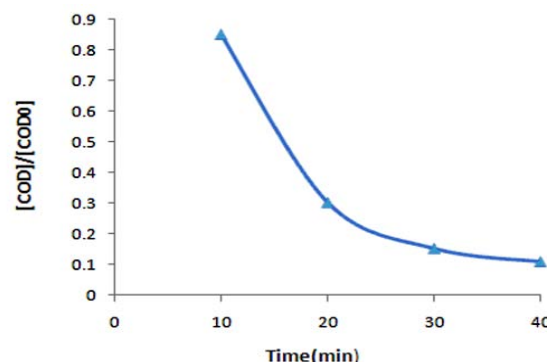
فرآیند تجزیه با کاتالیزور نوری از جمله فرآیندهای رو به رشد است و تأثیر پرتو نور بر روی تجزیه آلاینده‌های آب و هوا مهم‌ترین کاربرد این فرآیند است و کاتالیزورهای نوری از جمله ترکیبات نیمه‌هادی و مؤثرترین عامل در انجام تجزیه کاتالیزور نوری می‌باشند. با توجه به مطالب ذکر شده به طور خلاصه مهم‌ترین نتایج به دست آمده از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

نتایج آزمایشگاهی نشان داد که روش انجام شده در تولید کاتالیزور $ZnFe_2O_4$ روشی مناسب و کارآمد در تجزیه آلاینده‌های رنگی از نوع ماده رنگزای آزوی AR206 می‌باشد، علت تشکیل رادیکال‌های فعال در فرآیندهای کاتالیزور نوری سازوکار الکترون - حفره می‌باشد. بر اساس این سازوکارها در شدت تابش‌های بیشتر، تعداد الکترون‌های انتقال یافته از پیوند ظرفیت به پیوند هدایت افزایش یافته و به این ترتیب تعداد حفرات ایجاد شده نیز افزایش می‌یافت. از طرف دیگر در شدت‌های بالای تابش امکان برگشت الکترون از پیوند هدایت به پیوند ظرفیت نیز کاهش می‌یافت. بنابراین هرچند میزان کل تابش در راکتور ثابت بود اما نحوه انجام تابش نیز در سرعت واکنش کاتالیزور نوری مؤثر بود و در مورد رنگزای AR206 مشخص گردید که هر چه pH کمتر باشد تأثیر فرآیند کاتالیزور نوری نیز افزایش یافته است و با افزایش مقدار غلظت کاتالیزور نوری بیش از یک مقدار معین در محلول به علت کاهش تعداد فوتون‌هایی که به سطح کاتالیزور می‌رسند و همچنین انجام پدیده پخش نور، سرعت فرآیند کاتالیزور نوری کاهش یافته است. اندازه‌گیری معیار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) نشان داد که تجزیه و رنگ‌بری در شرایط به کار رفته موجب معدنی شدن گردیده است از سویی بررسی پارامتر پراکسید نشان داد غلظت‌های بیشتر به دلیل تسریع تولید رادیکال‌های هیدروکسید واکنش تجزیه کاتالیزور نوری با میزان تبدیل بیشتری همراه می‌باشد.

جهت اطمینان حاصل نمودن از نتایج فوق معادله سینتیکی مرتبه دوم نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. در این حالت معادله سینتیکی واکنش را می‌توان به صورت $(1/C) - (1/C_0) = kt$ نوشت، که در آن C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ پس از گذشت زمان t از شروع تابش می‌باشد. در این صورت چنانچه نمودار $(1/C) - (1/C_0)$ را بر حسب زمان t رسم نماییم، خطی بدست می‌آید که شیب این خط معادل ثابت سرعت واکنش (k) خواهد بود. با رسم این نمودار بر حسب زمان و مقایسه ضرایب هم بستگی (جهت معادلات سینتیکی مرتبه اول و دوم به ترتیب ۰,۹۴۸ و ۰,۷۹۳ تعیین گردید) ملاحظه گردید که جذب ماده رنگزای اسید قرمز ۲۰۶ بر روی $ZnFe_2O_4 / Clinoptilolite$ سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند.

۳-۱۰- بررسی تأثیر تجزیه کاتالیزور نوری در مقدار COD

در شکل ۱۴ تغییرات COD نسبت به زمان نشان داده شده است. همان طور که در شکل پیداست از کاهش COD بر حسب زمان نتیجه گرفته شد که رنگ در شرایط مناسب در مقابل پرتو فرابنفش به مواد معدنی تبدیل شده است.



شکل ۱۴: نمودار تغییرات COD در طی فرآیند تجزیه کاتالیزور نوری رنگ AR206 (در شرایط: غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، غلظت کاتالیزور نوری معادل ۰,۷۵ ppm، pH=۵، مقدار هیدروژن پراکسید ۱ ml و دمای واکنش ۲۰ °C).

۵- مراجع

1. P. Borker, A. V. Salker, Photocatalytic degradation of textile azo dye over $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ series. *Mater. Sci. Eng. B.* 133(2006), 55-60.
2. N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, Decolorization and mineralization of basic dye using nanophotocatalysis: Pilot Scale Study. *J. Color Sci. Technol.* 1(2007), 1-6.
3. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations- A review. *Appl Catal B.* (2004), 1-14.
4. A. G. S. Prado, L. B. Bolzon, C. P. Pedrosa, A. O. Moura, L. L. Costa, Nb_2O_5 as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Appl. Catal. B.* 82(2008), 219-224.
5. N. M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by anophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A.* 182(2006), 60-66.
6. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M.

- Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. *Chem. Eng. J.* 127(2007), 167-176.
7. J. Saïen, A. R Soleymani, Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 144(2007), 506-512.
 8. T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Res.* 36(2002), 2824-2830.
 9. D. Mohan, K. P. Singh, G. Singh, G. Singh, K. Kumar, Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(2002), 3688-3695.
 10. P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 72(2000), 219-226.
 11. K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci. Technol.* 36(1997), 189-196.
 12. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95(1995), 69-96.
 13. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations-a review. *Appl. Catal. B.* 49(2004), 1-14.
 14. A. Tahir Asif, Upul Wijayantha K.G., Photoelectrochemical water splitting at nanostructured ZnFe₂O₄ electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A.* 216(2010), 119-125.
 15. S. Hashemian, Study of adsorption of acid dye from aqueous solutions using bentonite. *Main Group Chem.* 6(2007), 97-107.
 16. R. Wu, J. Qu, Removal of water-soluble azo dye by the magnetic material MnFe₂O₄. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80(2005), 20-27.
 17. G. Zhang, J. Qu, H. Liu, A. T. Cooper, R. Wu, CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of Acid Orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere.* 68(2007), 1058-1066.
 18. A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye and methyl violet through adsorption over granulated waste materials. *J. Hazard. Mater.* 15(2008), 364-375.
 19. R. C. Wang, K. S. Fan, J. S. Chang, Removal of acid dye by ZnFe₂O₄/TiO₂-immobilized granular activated carbon under visible light irradiation in a recycle liquid-solid fluidized bed. *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.* 40(2009), 533-540.
 20. X. Li, Y. Hou, Q. Zhao, W. Teng, X. Hu, G. Chen, Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol. *Chemosphere* 82(2011), 581-586.
 21. Z. Jia, D. Ren, Y. Liang, R. Zhu, A new strategy for the preparation of porous zinc ferrite nanorods with subsequently light-driven photocatalytic activity. *Mater. Lett.* 65(2011), 3116-3119.
 22. G. Taguchi, System of experimental design, Kraus International Publication. 1(1987), 544-675.
 23. G. Taguchi, S. Chowdhury and S. Taguchi, Robust Engineering., Mc Graw-Hill, 2000, 10-91.
 24. R. K. Roy, Design of Experiments using the Taguchi Approach, John Wiley & Sons. Inc., 2001, 224-238, 244-275.